

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-141892  
(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int.Cl. B41M 5/26  
B41J 2/32  
B41M 5/30

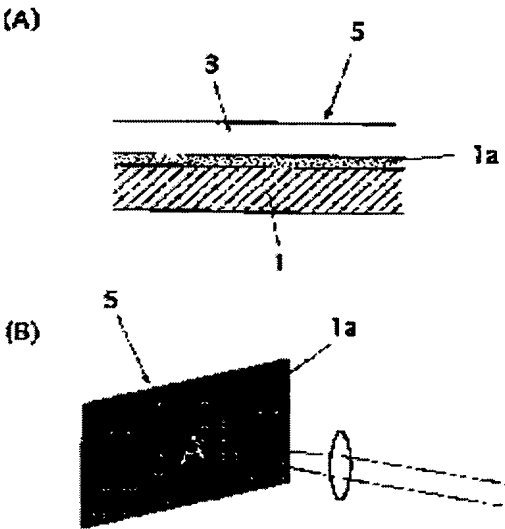
(21)Application number : 10-314856 (71)Applicant : INST OF PHYSICAL & CHEMICAL RES  
KUROMIKKU:KK  
MITSUBISHI PAPER MILLS LTD  
DATE MUNEHIRO  
(22)Date of filing : 05.11.1998 (72)Inventor : DATE MUNEHIRO  
KAIMAI MITSURU  
YOKOTA YASURO

(54) REVERSIBLE THERMAL PAPER AND INFORMATION WRITING METHOD THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prolong the life of a reversible thermal paper, and enable writing to be done with faint light by providing on the surface a reversible thermal recording layer consisting of an electron donative dye precursor and reversible developer, and causing the reversible thermal recording layer to be a solid coloring state by rapid cooling after heating in advance to a molten state.

SOLUTION: A reversible thermal paper 5 is the one consisting of an electron donative dye precursor and reversible developer, and having on the surface a reversible thermal recording layer 1a that changes in coloring by rapid cooling and slow cooling after heating. The reversible thermal recording layer 1a is cooled rapidly after heating in advance so as to create a molten state. Also, in an information writing method, the reversible thermal recording layer 1a is heated to a lower decoloring region than the molten state during use, and information writing is performed by making the part into a decolored state. A heating source used for writing is preferable to employ a laser beam. This enable the entirety of a reversible thermal paper to prolong, and also enable writing to be effected with faint light.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-141892

(P2000-141892A)

(43)公開日 平成12年5月23日(2000.5.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード(参考)
B 4 1 M	5/26	B 4 1 M 5/18	1 0 1 A 2 H 0 2 6
B 4 1 J	2/32	B 4 1 J 3/20	1 0 9 E 2 H 1 1 1
B 4 1 M	5/30	B 4 1 M 5/18	Q
			1 0 8
		5/26	S
審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)			

(21)出願番号 特願平10-314856

(22)出願日 平成10年11月5日(1998.11.5)

(71)出願人 000006792

理化学研究所

埼玉県和光市広沢2番1号

(71)出願人 597164091

株式会社クロミック

東京都千代田区神田須田町1丁目26番地

(71)出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(74)代理人 100097515

弁理士 堀田 実 (外1名)

最終頁に続く

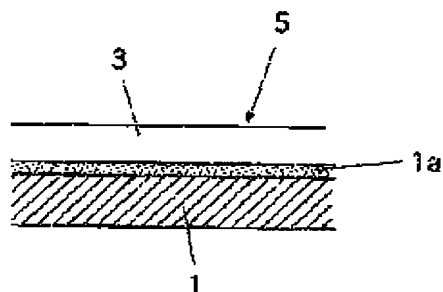
(54)【発明の名称】 可逆感熱紙とその情報書き込み方法

(57)【要約】

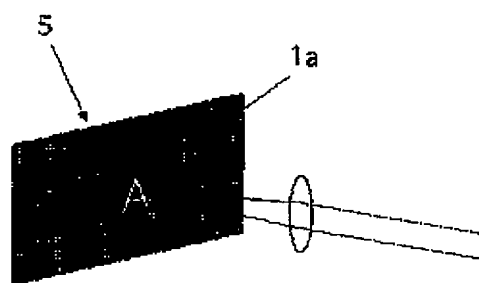
【課題】 可逆感熱紙の寿命を延ばしかつ弱い光で書き込みできる可逆感熱紙とその情報書き込み方法を提供する。

【解決手段】 電子供与性染料前駆体とこれをを発色・消色せしめる可逆顕色剤からなる可逆感熱記録層1aを表面に備え、かつ可逆感熱記録層を予め熔融状態まで加熱後急冷して固体発色状態とする。また、この可逆感熱紙(反転書き込み用感熱紙)を用い、使用時に可逆感熱記録層を熔融状態よりも低い消色温度領域まで加熱してその部分を消色状態にして情報の書き込みを行う。

(A)



(B)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体を発色・消色せしめる可逆顕色剤からなる可逆感熱記録層を表面に備え、かつ該可逆感熱記録層を予め溶融状態まで加熱後急冷して固体発色状態とした、ことを特徴とする可逆感熱紙。

【請求項2】 電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体を発色・消色せしめる可逆顕色剤からなる可逆感熱記録層を予め溶融状態まで加熱後急冷して固体発色状態とした可逆感熱紙を準備し、使用時に可逆感熱記録層を溶融状態よりも低い消色温度領域まで加熱してその部分を消色状態にして情報の書き込みを行う、ことを特徴とする可逆感熱紙の情報書き込み方法。

【請求項3】 支持体上に、電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体を発色・消色せしめる可逆顕色剤からなる可逆感熱記録層を形成した可逆感熱紙に、光を照射してその部分を発熱させ可逆感熱記録層を溶融状態まで加熱し、次いで急冷して発色した部分に部分的に重複して光を照射して重複部分を溶融状態よりも低い消色温度領域に一定時間保持してその部分を消色状態にする、ことを特徴とする可逆感熱紙の情報書き込み方法。

【請求項4】 光源と可逆感熱紙の間に露光マスクを位置決めし、露光マスクの透過光を可逆感熱紙上に結像させて二次元情報を書き込む、ことを特徴とする可逆感熱紙の情報書き込み方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、可逆感熱紙の情報書き込み方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】感熱記録紙は一般に支持体（例えば紙）上に感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、感熱記録層に画像、バーコード等の情報を書き込むものである。かかる感熱記録紙は、一旦情報を書き込むとその情報を消去できないため、再使用ができない不具合があった。

【0003】この問題を解決するため可逆性を有する感熱記録材料が創案され出願されている（例えば、特開平7-179043号）。特開平7-179043号の可逆性感熱記録材料は、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と、この染料前駆体に加熱により可逆的な色調変化を生じせしめる特定の電子受容性化合物とを含有するものであり、コントラストの高い画像の形成・消去ができ、安定な画像を保持でき、消去温度幅が広い、等の特徴を有している。

【0004】かかる可逆性感熱記録材料を用いた可逆感熱紙として、例えば、電子供与性染料前駆体を用いたロイコ系リライタブル感熱紙が開発されている。電子供与性染料前駆体は、図5に示すように、酸性雰囲気下で分子内のラクトン環が開環することにより発色し、酸性雰

囲気を取り除くとラクトン環が開環し無色の状態に戻るものである。ロイコ系リライタブル感熱紙はこの電子供与性染料前駆体と可逆顕色剤を組み合わせたものであり、可逆顕色剤とは電子供与性染料前駆体と反応して発色・消色の可逆性を発現するものである。可逆顕色剤には、例えば長鎖アルキル基をもつフェノール系化合物等が用いられる。図6は発色・消色のモデル図である。この図に示すように、消色状態（左下）の電子供与性染料前駆体と可逆顕色剤を加熱すると両者は溶融して発色状態（上）となり、これを急冷すると溶融状態に近い状態で固化し固体発色状態（右下）が保持される。逆に溶融状態から徐冷すると電子供与性染料前駆体と可逆顕色剤が消色状態に戻る。従って、溶融後の急冷又は徐冷により、発色又は消色を可逆的に行うことができる。また、固体発色状態のものを溶融温度よりもやや低い温度領域で一定時間保持することによつて、元の消色状態に遷移させることもできる。

【0005】図7は、従来より光により発色・消色を行うために用いられていた可逆感熱紙4の模式的断面図である。この図において、1は支持媒体、2は光熱変換層、3は保護膜である。感熱紙1の表面には、電子供与性染料前駆体と可逆顕色剤からなる可逆感熱記録層1aが塗布等で形成されている。光熱変換層2は特定の波長の光を熱に変換する物質であり、感熱紙1の表面に通常塗布されるが、可逆感熱記録層内に分散される場合もある。光熱変換層2には特定の波長を選択的に吸収する有機色素が通常用いられる。保護膜3は、感熱紙1の表面と光熱変換層2を保護する透明な膜であり、例えば透明なプラスチックコーティングが用いられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の可逆感熱紙4（ロイコ系リライタブル感熱紙）には、以下のような問題点があった。

（1）光熱変換層2として用いる光熱変換物質の寿命が短く、そのため明るい場所に数日（例えば2～3日）放置すると、光熱変換物質が分解し、可逆感熱紙の寿命を短くしている。また、可逆感熱記録層2（電子供与性染料前駆体と可逆顕色剤）を溶融状態まで加熱する必要があるため、強い光を必要とする。

（2）光熱変換層2を発熱させるためにレーザー光を用いた場合でも、レーザー光のスポット径よりも細かい線を書き込むことができない。そのため、例えばバーコードの書き込みに用いる場合に、情報量が制限される。

（3）従来の書き込みは、線を走査して書き込むいわゆるラスタースキャンによるため、文字や二次元バーコードのように情報が二次元的に広がる場合に、書き込みに時間がかかる。

【0007】本発明は、上述した種々の問題点を解決するために創案されたものである。すなわち、本発明の目的は、①可逆感熱紙の寿命を延ばしかつ弱い光で書き込

みで、②使用する光束（例えばレーザー光のスポット径）よりも細い線を書き込むことができ、これによりバーコード等の情報量を高めることができ、③二次元情報を短時間に書き込むことができる可逆感熱紙とその情報書き込み方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】第1の目的を達成するために、本発明によれば、電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体を発色・消色せしめる可逆顕色剤からなる可逆感熱記録層を表面に備え、かつ該可逆感熱記録層を予め熔融状態まで加熱後急冷して固体発色状態とした、ことを特徴とする可逆感熱紙が提供される。また、この可逆感熱紙を用い、本発明によれば、使用時に可逆感熱記録層を熔融状態よりも低い消色温度領域まで加熱してその部分を消色状態にして情報の書き込みを行う、ことを特徴とする可逆感熱紙の情報書き込み方法が提供される。この可逆感熱紙と情報書き込み方法は、予め全面を固体発色状態にしておき使用時に部分的に消色して情報を書き込むものである。以下、この書き込み方法を「反転書き込み法」、反転書き込み用の可逆感熱紙を「反転書き込み感熱紙」と呼ぶ。反転書き込み法では、可逆感熱紙（反転書き込み感熱紙）の全面が発色状態にあり、新たに書き込む部分が消色する。従って特に、ネガ像の作成に適するが、ポジ像作成にも適用できる。この手段では、反転書き込み感熱紙の色素が固体発色状態にあり、光の吸収率が高く光を吸収して容易に昇温するので、寿命の短い従来の光熱変換層を省略することができ、可逆感熱紙全体の寿命を延ばすことができる。また、書き込みの際には、熔融状態よりも低い消色温度領域まで加熱できればよい。ため、弱い光（例えば小出力のレーザー装置）で書き込みができる。

【0009】また、第2の目的を達成するために、支持体上に、電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体を発色・消色せしめる可逆顕色剤からなる可逆感熱記録層を形成した可逆感熱紙に、光を照射してその部分を発熱させ可逆感熱記録層を熔融状態まで加熱し、次いで急冷して発色した部分に部分的に重複して光を照射して重複部分を熔融状態よりも低い消色温度領域に一定時間保持してその部分を消色状態にする、ことを特徴とする可逆感熱紙の情報書き込み方法が提供される。この方法によれば、急冷して発色した部分に部分的に重複して光（例えばレーザー光）を照射して重複部分を熔融状態よりも低い消色温度領域に一定時間保持してその部分を消色状態にするので、重複部分を消色状態にし、重複しない部分を通常の発色状態にすることができる。従って、重複しない部分の線幅を使用する光束（例えばレーザー光のスポット径）よりも細くすることができ、バーコード等の情報量を大幅に高めることができる。

【0010】更に、第3の目的を達成するために、本発明によれば、光源と可逆感熱紙の間に露光マスクを位置

決めし、露光マスクの透過光を可逆感熱紙上に結像させて二次元情報を書き込む、ことを特徴とする可逆感熱紙の情報書き込み方法が提供される。この方法によれば、瞬時に二次元情報を同時書き込みすることができ、二次元情報の書き込み時間を大幅に短縮することができる。

【0011】なお、本発明に用いられる可逆感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体と該電子供与性染料前駆体を発色せしめる可逆顕色剤を主成分として含有する。電子供与性染料前駆体としては一般に感圧記録紙や感熱記録紙等に用いられる公知の化合物を使用することができ、特に制限されるものではない。また、可逆顕色剤としては電子受容性化合物が好ましく、例えば、特開平5-124360号公報記載の有機ホスホン酸化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸カルボン酸、脂肪酸シカルボン酸及び炭素数12以上の脂肪族基を有するアルキルチオフェノール、アルキルオキシフェノール、アルキルカルバモイルフェノール、没食子酸アルキルエステル等を挙げることができるが、可逆的な色調変化を生じせしめる顕色剤であれば特に限定されるものではない。さらに、発色濃度や消色性の点で特開平6-210954号公報、特開平5-160547号、特開平5-256825号、特開平5-317555号、特開平5-328101号及び特開平6-10310号の化合物が特に好ましく用いられる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態を図面を参照して説明する。なお、各図において共通する部分には同一の符号を付し、重複した説明を省略する。図1は、本発明に使用する可逆感熱紙の特性説明図である。この図において、横軸は温度、縦軸は発色濃度を示している。この図に矢印で示すように、消色状態（A）の可逆感熱記録層（例えば電子供与性染料前駆体と可逆顕色剤からなる）を加熱すると両者は熔融して発色状態（B）となり、これを急冷すると熔融状態に近い状態で固化し固体発色状態（C）が保持される。逆に熔融状態（B）から徐冷すると電子供与性染料前駆体と可逆顕色剤が相分離して元の消色状態（A）に戻る。また、固体発色状態（C）において、熔融状態よりもやや低い温度領域で一定時間保持すると、元の消色状態（A）に遷移する性質がある。この温度領域（熔融温度よりもやや低い温度領域）を「消色温度領域」と呼ぶ。

【0013】図2は、本発明の第1実施例を示す図である。この図において、（A）は本発明による可逆感熱紙（反転書き込み感熱紙）、（B）は本発明による情報書き込み方法（反転書き込み法）を示している。図2（A）に示すように、本発明による可逆感熱紙（反転書き込み感熱紙）は、例えば電子供与性染料前駆体と可逆顕色剤からなり、加熱後急冷と徐冷で発色が変わる可逆感熱記録層1aを表面に備えた可逆感熱紙5である。この可逆感熱紙5には、従来の光熱変換層（図7参照）がなく、その

代わりに可逆感熱記録層1aを予め熔融状態まで加熱後急冷して固体発色状態となっている。この可逆感熱紙5は、光熱変換層2を必要としない。この理由は、固体発色状態の可逆感熱記録層1aの色素が濃度が高いので光を吸収して発熱するからである。なお、図7に示した保護膜3は、可逆感熱記録層1aを保護するために設けるのが好ましいが、必ずしも不可欠ではない。

【0014】また、図2(B)に示すように、本発明の情報書き込み方法(反転書き込み法)では、光熱変換層のない可逆感熱紙5(反転書き込み感熱紙)を用い、使用時に可逆感熱記録層1aを熔融状態よりも低い消色温度領域まで加熱してその部分を消色状態にして情報の書き込みを行う。この書き込みに用いる熱源として、固体発色状態の可逆感熱記録層1aが吸収しやすい波長(吸収波長と呼ぶ)を発する光源、例えば吸収波長を発するレーザー光を用いるのがよい。なお、レーザー光の強度等は、使用する可逆感熱紙の特性に合わせて適宜調節するのがよい。

【0015】すなわち、この手段は、予め全面を固体発色状態(図1のC)にしておき、使用時に部分的に消色して情報を書き込むものである。新たに書き込む部分が消色するので、直接的にはネガ像作成に適するが、必要部分を残すように照射すれば従来と同様にポジ像を作成することもできる。またこの手段では、上述したように、固体発色状態の色素が光を吸収して発熱するので、寿命の短い従来の光熱変換層を省略することができ、可逆感熱紙全体の寿命を延ばすことができる。また、書き込みの際には、熔融状態よりも低い消色温度領域まで加熱できればよいので、弱い光(例えば小出力のレーザー装置)で書き込みができる。

【0016】図3は、本発明の第2実施例を示す図である。この図において、(A)は試験結果の模式図、

(B)は本発明による情報書き込み方法(書き込み消去法)を示している。図3(A)は、図7に示した可逆感熱紙4に細いレーザー光を照射して発色させた試験結果を模式的に示すものである。この図において、aはレーザー光の軌跡が重複しないように間隔を隔てて照射した場合、bは逆に部分的に重複させて照射した場合を示している。この図に示すように、aの場合には、レーザー光のスポット径(約50 $\mu$ m)にはほぼ相当する太幅の線6が発色状態となるのに対して、(B)の場合には、重複部分6aが消色状態に戻り、結果としてレーザー光のスポット径よりも細い線6を書き込まれていることがわかった。すなわち、bの場合に、重複しない部分6bは、aの太線6と同様に加熱後に放置され外気により急冷されて発色状態になるのに対して、重複部分6aは急冷して発色した部分が再加熱されるので、その部分の温度が上述した消色温度領域に一定時間保持され、結果として、図1に示した徐冷に相当し、その部分が消色状態に戻ると考えられる。

【0017】図3(B)に示す本発明の方法は、図3(A)の試験結果から得られた新規の知見を基に創案されたものである。この方法を、以下「書き込み消去法」と呼ぶ。本発明の方法(書き込み消去法)では、光を照射してその部分を発熱させ可逆感熱記録層2を熔融状態まで加熱し、次いで急冷して発色した部分に部分的に重複して光を照射して重複部分を熔融状態よりも低い消色温度領域に一定時間保持してその部分を消色状態にする。吸収波長の光を照射する光源として、レーザー光7を用いるのがよいが、本発明はこれに限定されず、その他の光源を用いることもできる。また、レーザー光を用いる場合に、図3(A)の例では、図面の明確化のためにレーザー光を図で横方向に少しづつずらして示しているが、実際の場合にその必要がないことは勿論である。また、図3(B)でレーザー光7を光学系7a(凸レンズ等)を用いて光熱変換層2に集光しているが、細いレーザー光7をそのまま照射してもよい。

【0018】上述した本発明の方法(書き込み消去法)によれば、急冷して発色した部分に部分的に重複して光(例えばレーザー光)を照射して重複部分6aを熔融状態よりも低い消色温度領域に一定時間保持してその部分を消色状態にするので、重複部分6aを消色状態にし、重複しない部分6bを通常の発色状態にすることができ、従って、重複しない部分6bの線幅を使用する光束(例えばレーザー光のスポット径)よりも細くすることができ、バーコード等の情報量を大幅に高めることができる。

【0019】図4は、本発明の第3実施例を示す図である。この図において、(A)は本発明による情報書き込み方法、(B)はこの方法に用いるメカニカルマスクの模式図を示している。図4(A)に模式的に示すように、本発明の方法では、光源8と可逆感熱紙5の間に情報を有する露光マスク9を位置決めし、露光マスク9の透過光を可逆感熱紙上に結像させて二次元情報を書き込む。以下、この方法を「全面同時書き込み法」と呼ぶ。

【0020】全面同時書き込み法(二次元書き込み)に用いる光源8には、フラッシュランプ等のパルス光源を用いるのがよい。また、反転書き込みの前段階としての全面発色のためには、ヒーター、白熱電球による線状加熱の一次元走査(例えば、上下に広がった光源を左から右に動かす)、またはフラッシュ光源による全面瞬間加熱により全面発色を行う。更に、急冷の速度が足りないときは、風冷機構を付加するのがよい。一方、全面消去のためには、ヒーター、白熱電球による、またはフラッシュ光源による全面瞬間加熱により全面消去させる。あるいは熱風等の吹き付けでもよい。全面発色と全面消去の機構はほとんど同じで、加熱温度(低温の場合は消色したところない)或いは冷却速度(感熱時間を長くし支持体まで暖まるようにすると徐冷になる)により制御する。

【0021】露光マスク9には、メカニカルマスク或いは液晶等を用いることができる。図4(B)はメカニカルマスクの例であり、直交するx方向及びy方向の複数のシャッター帯9aを設け、それぞれを図示しないアクチュエータで独立して開閉することにより任意の透過パターンを形成することができるようになっている。また、液晶を露光マスク9として用いる場合には、二次元的に光の透過性を制御する。この露光マスク9を強力な光源8で照射し、適当な光学系8aを用い露光マスク9の像を記録用紙の上に結像させることにより、希望する部分

【0022】また、一次元書き込みの場合に、レーザー光を記録紙上に走査するラスタースキャンの他、レーザー光を二次元的に制御して記録紙上に書き込むベクトルスキャンを行ってもよい。

【0023】なお、本発明は上述した実施形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々変更できることは勿論である。

【0024】

【発明の効果】上述したように、本発明の可逆感熱紙とその情報書き込み方法は、以下の効果を有する。

(1)「反転書き込み感熱紙」及び「反転書き込み法」により、予め全面を固体発色状態にしておき、使用時に部分的に消色して情報を書き込むので、固体発色状態の光熱変換特性を利用して、寿命の短い従来の光熱変換層を省略することができ、可逆感熱紙全体の寿命を延ばすことができる。また、書き込みの際には、熔融状態よりも低い消色温度領域まで加熱できればよいため、弱い光（例えば小出力のレーザー装置）で書き込みができる。

(2)「書き込み消去法」により、重複しない部分の線幅を使用する光束（例えばレーザー光のスポット径）よりも細くすることができ、バーコード等の情報量を大幅に高めることができる。

\* (3)「全面同時書き込み法」により、瞬時に二次元情報を同時書き込みすることができ、二次元情報の書き込み時間を大幅に短縮することができる。

【0025】すなわち、本発明の可逆感熱紙とその情報書き込み方法は、①可逆感熱紙の寿命を延ばしかつ弱い光で書き込みでき、②使用する光束（例えばレーザー光のスポット径）よりも細い線を書き込むことができ、これによりバーコード等の情報量を高めることができ、③二次元情報を短時間に書き込むことができる、等の優れた効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に使用する可逆感熱紙の特性説明図である。

【図2】本発明の第1実施例を示す図である。

【図3】本発明の第2実施例を示す図である。

【図4】本発明の第3実施例を示す図である。

【図5】可逆性感熱記録材料の発色・消色説明図である。

【図6】可逆性感熱記録材料の発色・消色のモデル図である。

【図7】従来の可逆感熱紙の模式的断面図である。

【符号の説明】

1 感熱紙（支持媒体）

1a 可逆感熱記録層

2 光熱変換層

3 保護膜

4 光熱変換層のある可逆感熱紙

5 光熱変換層のない可逆感熱紙（反転書き込み感熱紙）

6 太幅の線（太線）

6a 重複部分

6b 重複しない部分

7 レーザー光

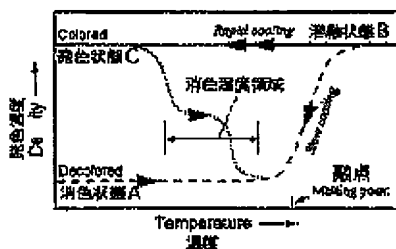
7a 光学系

8 光源

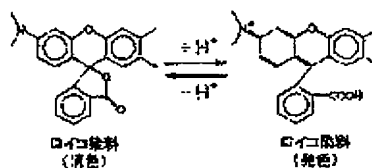
8a 光学系

9 露光マスク

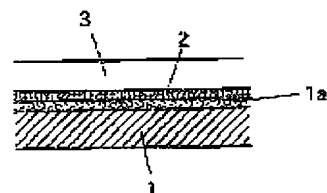
【図1】



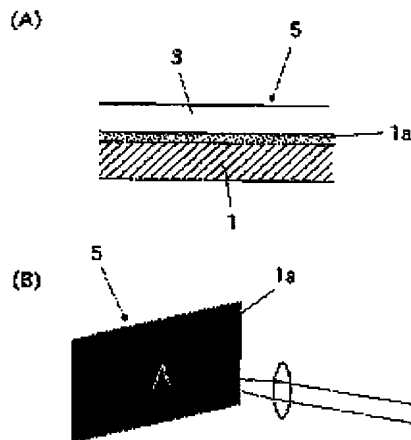
【図5】



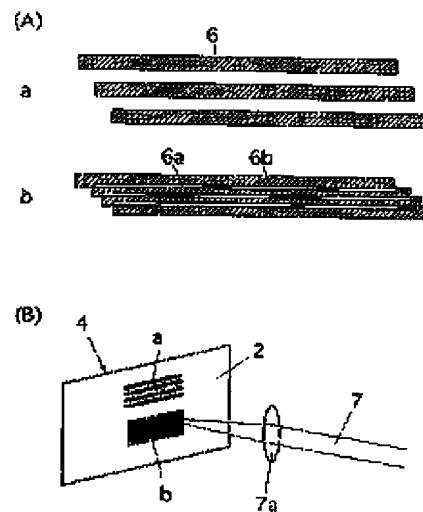
【図7】



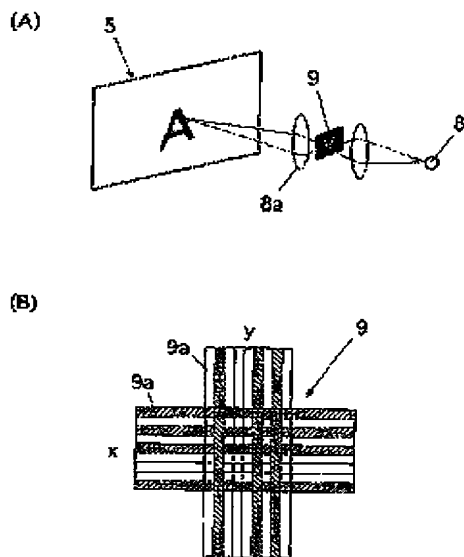
【図2】



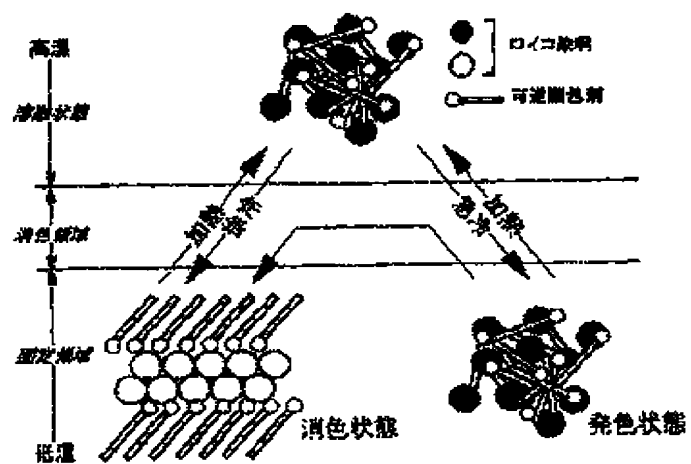
【図3】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(71)出願人 597150728  
伊達 宗宏  
東京都港区白金台2-12-24  
(72)発明者 伊達 宗宏  
東京都港区白金台2-12-24

(72)発明者 開米 満  
東京都千代田区神田須田町1-26 株式会  
社クロミック内  
(72)発明者 横田 泰朗  
東京都千代田区丸の内3丁目4番2号 三  
菱製紙株式会社内

F ターム(参考) ZH026 AA07 AA09 AA24 BB02 BB24  
EE03 FF01 FF22  
ZH111 HA14 HA24 HA35